

抽出剤内包型アルギネートマイクロカプセルへの銅の吸着特性

著者	三村 均, 秋葉 健一, 小野寺 嘉郎
雑誌名	東北大学多元物質科学研究所素材工学研究彙報
巻	58
号	1/2
ページ	19-28
発行年	2003-03-03
URL	http://hdl.handle.net/10097/30803

抽出剤内包型アルギネートマイクロカプセルへの銅の吸着特性

三村 均*, 秋葉 健一*, 小野寺 嘉郎**

Adsorption Properties of Copper on Alginate Microcapsules Encapsulating Extractant

By Hitoshi MIMURA, Kenichi AKIBA and Yoshio ONODERA

The adsorption behavior of Cu^{2+} ions on microcapsules encapsulating Cyanex 302 extractant (Bis (2,4,4-trimethylpentyl) monothiophosphinic acid, HA) has been studied by batch and column methods. The oil drops of Cyanex 302 were uniformly encapsulated in the matrices of alginate gel polymers such as CaALG, SrALG and BaALG. The microcapsules exhibited a relatively large uptake percentage above 95.6% for Cu^{2+} ions even in the presence of 1 M HNO_3 . The uptake of Cu^{2+} ions on microcapsules attained equilibrium within 10 h, and the uptake rate increased with HA content enclosed in the microcapsule. The order of uptake rate of Cu^{2+} ions on different microcapsules was HA-CaALG > HA-SrALG > HA-BaALG > HA-HALG >> CaALG. The uptake of Cu^{2+} ions followed a Langmuir adsorption isotherm and the maximum amount of uptake was estimated to be 0.37 mmol/g. The packed column with microcapsule particles was effective for the selective uptake and recovery of Cu^{2+} ions.

(Received October 15, 2002)

Keywords: uptake, copper, microcapsule, encapsulation, Cyanex 302, extractant, alginate, gel polymer, uptake percentage, uptake rate, Langmuir adsorption isotherm, packed column

1. 緒 言

バイオポリマーの一種であるアルギン酸は、褐藻の細胞間を充填する粘質多糖であり、 β -D-マンヌロン酸と α -L-グルロン酸からなるポリウロン酸で、これらが混合した不均質な直鎖の高分子である¹⁾。アルギン酸の主用途は食品添加物であるが、固定化担体としてもよく用いられており、例えば、生体触媒とアルギン酸ナトリウムの水溶液を塩化カルシウム溶液中に滴下させると容易に固定化される。これはアルギン酸のカルボキシル基がカルシウムを抱き込むようにして積み重なって架橋し、アルギネートポリマーを形成してゲル化するためである^{2)~4)}。著者等は、アルギン酸の高い包括固定能力を機能性材料の賦形化に利用することを目的として、種々の有機抽出剤のマイクロカプセル化について系統的に検討している^{5)~11)}。従来、有機抽出剤を多孔性支持体に含浸し吸着剤として利用する試みは数多く報告されているが、調製法が複雑であること、マトリックスから抽出剤が脱離しやすい、含有率を高くできないなどの欠点が指摘されている¹²⁾。有機抽出剤をアルギネートゲルポリマー内に均一に

* 東北大学多元物質科学研究所

** 産業技術総合研究所

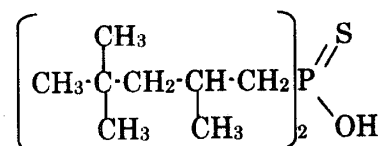
包括固定できれば, 簡便な調製法により, 高含有率で安定性の高い抽出剤内包型のマイクロカプセルが調製できると考えられ, 上記の難点も克服できるものと考えられる。

本研究は, 有機抽出剤を包括固定したマイクロカプセルを用いて, 排水中の重金属イオンの選択的分離法を開発する一環として実施した。本研究では, マイクロカプセルのマトリックス部であるアルギネートゲルの種類および抽出剤の含有率を変化させ, 種々の抽出剤内包型アルギネートマイクロカプセル調製した。調製したマイクロカプセルのキャラクタリゼーションを行うとともに, 銅(II)イオンの選択的な吸着分離特性について検討した。

2. 実 験

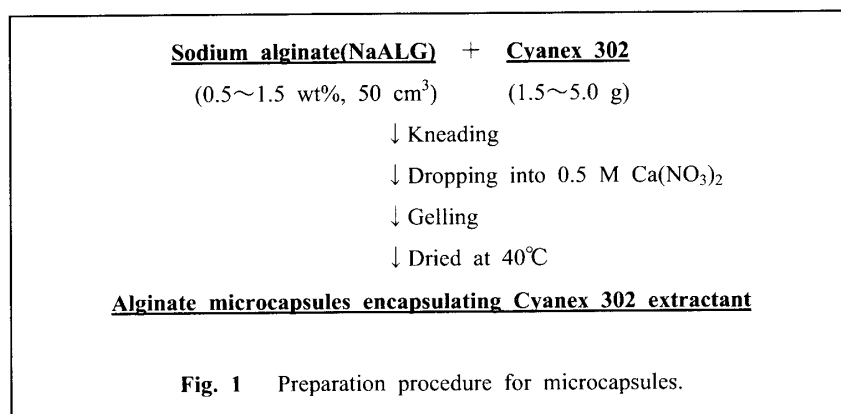
2.1 試 薬

マイクロカプセルの調製のための試薬は以下のものを用いた。マイクロカプセルの造粒担体の出発原料としては, アルギン酸ナトリウム(和光純薬, 1 wt%水溶液として粘度100-150, 300-400および500-600 cP, 以下NaALGと略す)を用い, 内包する抽出試薬としては, Cyanex 302(CYANAMID社製, Bis(2,4,4-trimethylpentyl)monothiophosphinic acid, 以下HAと略記)を使用した。Cyanex 302抽出剤の構造式は以下のとおりである。吸着実験に使用する銅塩は, 特級の硝酸塩を用いた。



2.2 マイクロカプセルの調製と分析

HA抽出剤をカルシウムアルギネート(CaALG)ゲルポリマーに内包したマイクロカプセル(HA-CaALG)は, 主に以下の方法で調製した。NaALG水溶液(50 cm³)に所定量のHAを加え, 十分に混練した。シリンジを用いて, 混練ゾルを一定流速で0.5 M Ca(NO₃)₂溶液に滴下した。瞬時にカルシウムアルギネートゲルが生成し, HA油滴が球状のポリマーゲル中に包括固定された。生成したゲル粒子は, 25℃で1日熟成後, 水洗し, 40℃で乾燥した。調製条件としては, NaALGの粘度と濃度およびHAの添加量を変化させ, 種々のマイクロカプセルを調製した。調製にあたっては, 混練時の水溶液と抽出剤との分散性, ゲル化時の球状化の程度, ノズルからの射出の容易さ, ゲルの沈降性および乾燥後の抽出剤の固定化の程度について評価し, 最適な調製条件について検討した。Fig. 1は調製手順の概略を示す。調製した試料の表面形態は, 走査型電子顕微鏡(SEM, 日立 4100-L)により観察し, 吸着したCu²⁺イオンのマイクロカプセル内部での分布状況は, 電子プローブ微量分析(EPMA, 日立X-650S)により調べた。



2.3 分配実験

マイクロカプセル粒子への Cu^{2+} イオンの吸着率は、バッチ法により以下の手順により求めた。ポリプロピレン製遠沈管内で、 Cu^{2+} イオン溶液(7 cm^3)とマイクロカプセル(70 mg)を、 25°C で一定時間振とうし、上澄み液の Cu^{2+} 濃度を原子吸光法(SEIKO I. SAS 760)により測定した。 Cu^{2+} の吸着率($R, \%$)は次式により算出した。

$$R = [(C_i - C_f)/C_i] \times 100 \quad (\%) \quad (1)$$

ここで、 C_i , C_f および C_0 は、初期、時間 t および平衡後の液相の Cu^{2+} イオン濃度(ppm)、 $m(\text{g})$ はマイクロカプセルの重量、 $V(\text{cm}^3)$ は溶液の体積である。吸着速度は、一定時間毎に上澄み液中の Cu^{2+} イオンの濃度を測定し、吸着率($\%$)の時間変化を調べた。

3. 結果と考察

3.1 調製時のマイクロカプセルの分散性、形状および包括固定化

マイクロカプセルの調製にあたっては、混練時の水溶液と抽出剤との分散性(NaALG水溶液中で微小油滴が均一に分散しているかの程度)、ゲル化時の形状、ノズルからの射出の容易さ、ゲルの沈降性(一晩放置後のゲル粒子の沈降の程度)および乾燥後の抽出剤の固定化について観察し、各項目を評価することにより最適な調製条件について検討した。Table 1は、調製時のNaALG濃度と分散性および形状の

Table 1 Properties of HA-CaALG microcapsules prepared with different NaALG concentrations.

Properties	NaALG(100~150 cP) concentration				NaALG(300~400 cP) concentration				NaALG(500~600 cP) concentration			
	0.5	1.0	1.5	2.0 wt%	0.5	1.0	1.5	2.0	0.5	1.0	1.5	2.0
Dispersion of HA in NaALG solution	×	△	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○
Spheroidity of microcapsule	△	○	○	×	○	○	△	×	○	○	×	×
Ease of injection of kneaded sol	○	○	○	×	○	○	△	×	○	○	×	×
Sedimentation after standing overnight (○ : sedimented)	×	○	○	○	×	△	△	△	×	×	×	×
Immobilization of HA after drying	×	○	○	○	×	○	○	○	×	○	○	○

NaALG solution: 50 cm^3 ; HA 1.5 g (4.1 mmol); Gelling solution: $0.5 \text{ M Ca}(\text{NO}_3)_2$ 50 cm^3 ; 25°C ;

Evaluation of properties: ○ excellent, △ good, × poor.

関係について評価した結果を示す. NaALG濃度が低い場合にのみ分散性は低い傾向を示す. 特に, NaALG(100~150 cP)0.5 wt%溶液中では, HAを混練してもすぐに相分離し易く均一に分散しない. NaALGとHAの混練ゾルを Ca^{2+} 溶液に滴下すると, 瞬時にゲル化して球状となるが, NaALG濃度が高い(2.0wt%以上)と, ノズルからの混練ゾルの切れが悪く, ゲル化しても球状化は不完全であった. 生成ゲルは, NaALGの粘度が大きい場合, 特にNaALGが500-600 cPものでは, ゲル化しても比重が小さく浮きやすく沈降しにくい. これは混練時の気泡の混入が影響しているものと考えられる. HAの包括固定化に関しては, 40℃で乾燥後, NaALGの濃度が0.5 wt%で調製した試料は, アルギネートによるHAの固定化が不完全であり, HAが染み出る傾向がある. 以上のことから, NaALG(100~150 cP)1.5 wt%水溶液にHAを混練してゲル化させるのが最適と考えられる. さらに, NaALG(100~150 cP)の1.5 wt%水溶液にHAを混練してゲル化させる場合の, 包括固定化するHAの添加量を変化させた. 添加量を1.5~5.0 g(4.07~13.5mmol)の範囲で変化させた場合の, 得られたマイクロカプセルの評価をTable 2に示す. いずれの項目でもほぼ良好な結果が得られ, マイクロカプセルは球状であった. ただし, 添加量を4.0 g以上に設定すると, ゲル化粒子は浮きやすくなる傾向があった. 乾燥後のマイクロカプセルの粒径は, HAの含有量が多いほど増加する傾向が認められた.

Table 2 Properties of HA-CaALG microcapsules with different contents of HA.

Properties	Amount of HA added (g)				
	1.5	2.0	3.0	4.0	5.0
Dispersion of HA in NaALG solution	○	○	○	○	○
Spheroidity of Microcapsule	○	○	○	○	○
Ease of injection of kneaded sol	○	○	○	○	○
Sedimentation after standing overnight	○	○	△	×	×
Immobilization of HA after drying	○	○	○	○	○

1.5 wt% NaALG: 50 cm³; HA 1.5~5.0g (4.07~13.5 mmol);

Gelling solution: 0.5 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 50 cm³; 25℃;

Evaluation of properties: ○ excellent, △ good, × poor.

3.2 マイクロカプセルの表面形態および耐酸性

Fig. 2(a)および(b)は, マイクロカプセル試料表面のSEM像を示す. 本試料は, NaALG水溶液に対するCyanex 302の混合比(HA(g)/NaALG(cm³))を1.5/50 および2.5/50 (g/cm³)に設定して調製した. ゲル化時には球状であるが, 乾燥後は大きく収縮しており, 表面には皺が認められる. HAの添加量が増えた

ことにより、マイクロカプセル粒子の直径は約1.2 mmから1.5 mmまで増加している。内部に数十 μm 程度のHA油滴がCaALGゲルポリマーで包括固定されているため、表面には多くの突起が認められる。本マイクロカプセルは、射出方法およびゲル化の方法を変えることにより、柱状、繊維状および膜状などの形態も容易に調製可能である。

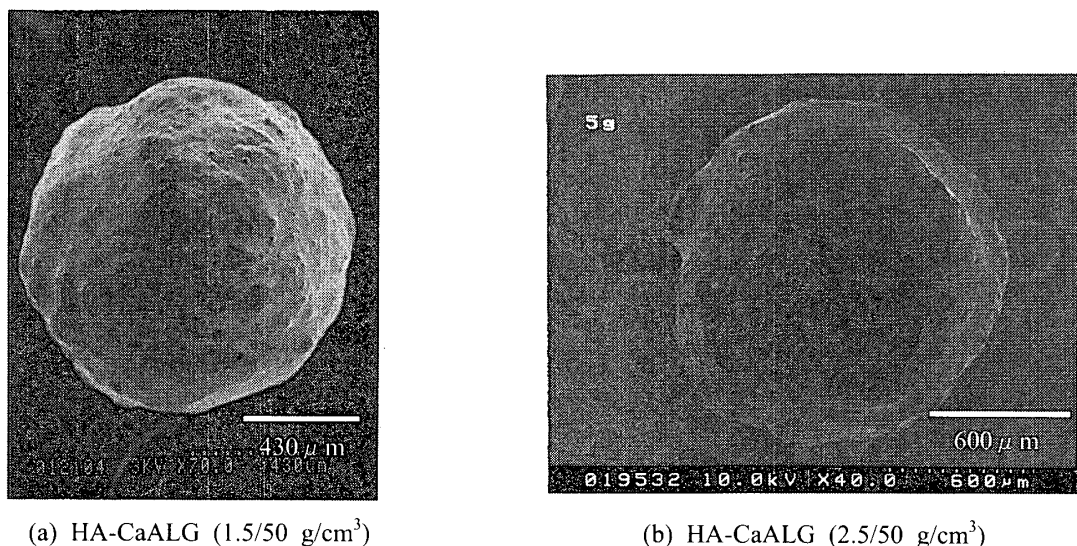


Fig. 2 SEM images of HA-CaALG microcapsule granules.

マイクロカプセルが球状にならない例として、**Fig. 3(a)**には、NaALG濃度を2.0 wt%とした場合の、乾燥後のマイクロカプセル表面のSEM像を示す。NaALGの粘性が大きいため、ノズルからの混練ゾルの切れが悪く、勾玉状となっている。また、ゲル化溶液として1 M HNO₃溶液を用いた場合には、**Fig.3(b)**に示すように、乾燥後には不規則な形態を示す。これはマトリックスのアルギン酸の架橋結合が、強固なイオン架橋をとらず、水素結合架橋となっているためと考えられる。

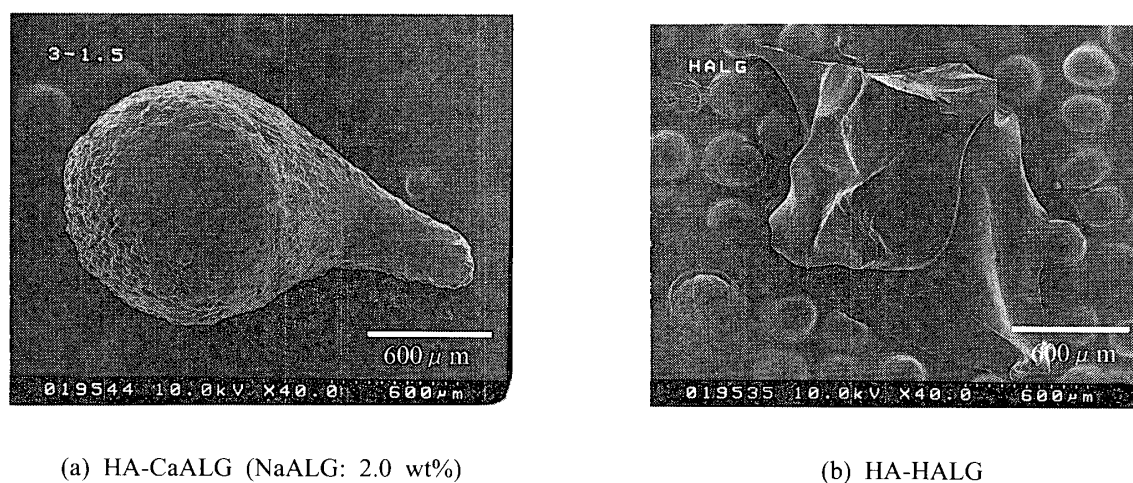


Fig. 3 SEM images of HA-CaALG and HA-HALG microcapsule granules.

マイクロカプセルの耐酸性を調べるため, HA-CaALG粒子(HA/NaALG= 1.5/50 g/cm³で調製)を0.1~1 MまでのHNO₃溶液に浸漬し, 処理後の表面形態およびCu²⁺吸着率の変化を調べた. Fig. 4(a)~(c)は, 0.1, 0.5および1.0 M HNO₃溶液で処理した粒子表面のSEM像を示す. 酸処理濃度の増加とともに表面は粗くなるが, 球形は保持されており, HAの溶出も認められない. 硝酸処理後のHA-CaALGは, マトリックス部のアルギネートがアルギン酸(HALG)に転換している. 1 M HNO₃処理後もマイクロカプセル(HA-HALG)は吸着能を保持しており, 10 ppm Cu²⁺-0.1 M HNO₃溶液からのCu²⁺の吸着率は50 %程度であった.

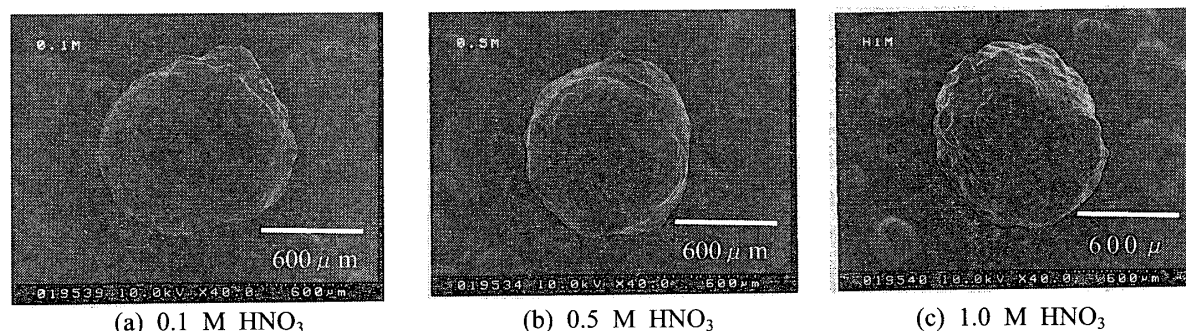


Fig. 4 SEM images of microcapsules treated with different HNO₃ concentrations.

3.3 吸着特性

調製時のゲル化溶液の種類およびHAの添加量を変化させてマイクロカプセルを調製し, Cu²⁺の吸着速度および分配挙動をバッチ法により調べた. また, マイクロカプセルを充填したカラムを用いてCu²⁺の破過特性について検討した.

3.3.1 吸着速度

Fig. 5は, 10 ppm Cu²⁺-0.1 M HNO₃溶液からの, マイクロカプセルへの振とう時間によるCu²⁺の吸着率の変化を示す. ゲル化溶液を変えて調製した種々のマイクロカプセル(混合比: HA (g)/NaALG(cm³)= 0.75/50 (g/cm³))に対するCu²⁺の吸着速度を, CaALGゲルポリマーの結果と比較して示す. マトリックス部であるゲルポリマー(CaALG)自体へのCu²⁺の吸着率は低く, 20時間以上経過しても0.5%以下であった. 一方, マイクロカプセルに対するCu²⁺の吸着性は高く, 特にHA-CaALGへの吸着は約10時間で平衡に到達し, 平衡後の吸着率は99.7%であった. HA-SrALGおよびHA-BaALGへの吸着速度はHA-CaALGに比べておそく, マトリックス部のSrALGおよびBaALGがCu²⁺の内部への拡散に影響していると考えられる. HA-HALGでは, アルギン酸からのH⁺溶出により酸性度が増大するため, 吸

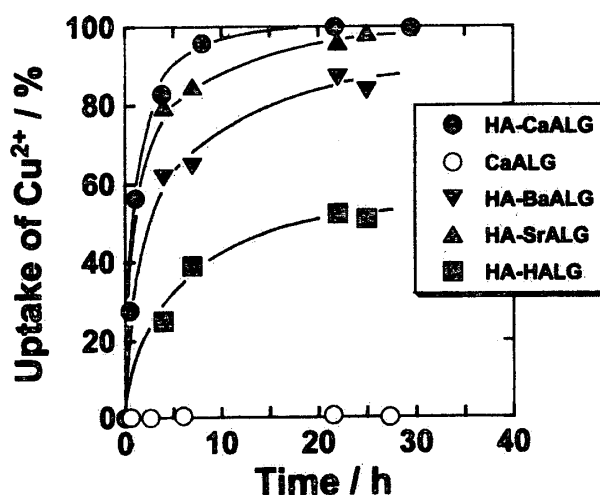


Fig. 5 Adsorption rate of Cu²⁺ ions on various microcapsules and gel polymer.
V/m 100 cm³/g; 10 ppm Cu²⁺-0.1 M HNO₃; 25°C.

着率が低下している。各マイクロカプセルおよびアルギネートゲルポリマーへの Cu^{2+} の吸着速度の序列は、 $\text{HA-CaALG} > \text{HA-SrALG} > \text{HA-BaALG} > \text{HA-HALG} \gg \text{CaALG}$ の順に低下した⁶⁾。

NaALG水溶液(50 cm^3)に対してHAの添加量を $0.05 \sim 5.0 \text{ g}$ まで変化させて調製したマイクロカプセルへの Cu^{2+} の吸着速度をFig. 6に示す。添加量が増加すると Cu^{2+} の吸着速度が速くなり、 0.75 g 以上添加すると、ほぼ10時間で平衡に到達し、吸着率は99.7%以上であった。ただし、添加量が 5.0 g の場合には、マイクロカプセルからのHAの溶出がわずかに認められた。なお、添加量が 0.05 g と少ない場合には、24時間後も平衡に到達しない。以上のことから、HAの添加量を $0.75 \sim 3.0 \text{ g}$ に設定して調製したHA-CaALGが、 Cu^{2+} の吸着剤として望ましいと考えられる。

3.3.2 共存する HNO_3 濃度の影響

HA-CaALGマイクロカプセルおよびCaALGゲルポリマーへの、 Cu^{2+} の吸着率と共存する HNO_3 濃度との関係をFig. 7に示す。 HNO_3 濃度が 10^{-4} M と低い場合には、いずれも98%以上の Cu^{2+} 吸着率を示すが、 HNO_3 濃度が 10^{-3} M 以上では、両者の吸着率に顕著な差が認められた。 0.1 M 以上共存すると、CaALGゲルポリマーへの Cu^{2+} 吸着率が急激に低下するのに対して、HA-CaALGでは、 1 M 共存しても95.6%の Cu^{2+} 吸着率を示した。 1 M HNO_3 共存下でもHAの脱離は認められず、マイクロカプセルは安定であり、酸性度が高い水溶液からの Cu^{2+} の吸着除去に有利であることが示唆される。

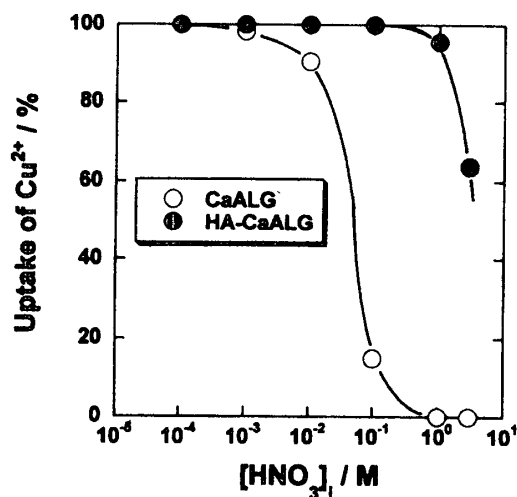


Fig. 7 Effects of HNO_3 concentration on uptake of Cu^{2+} ions on microcapsules. V/m $100 \text{ cm}^3/\text{g}$; 10 ppm Cu^{2+} ; 25°C ; 3 d.

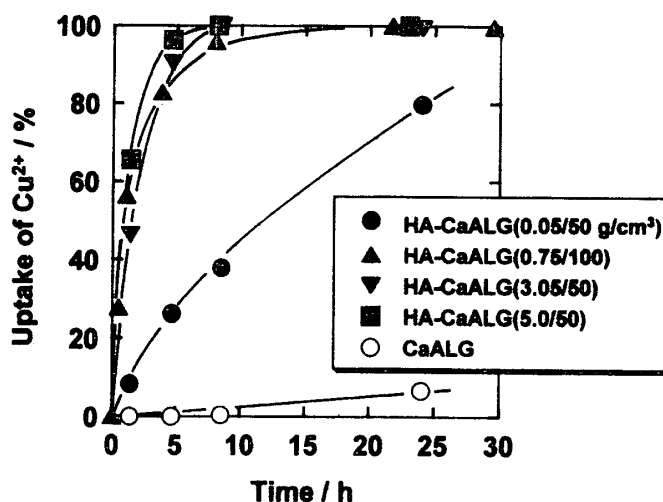


Fig. 6 Adsorption rate of Cu^{2+} ions on microcapsules with different contents of HA. V/m $100 \text{ cm}^3/\text{g}$; 10 ppm Cu^{2+} - 0.1 M HNO_3 ; 25°C .

3.3.3 選択性および吸着容量

マイクロカプセルへの Cu^{2+} の吸着選択性および吸着容量について検討した。Fig. 8は、HA/NaALGの混合比を0.75/50 g/cm^3 として調製したHA-CaALGへの Cu^{2+} の吸着等温線を示す。吸着等温線は、低濃度領域で平衡吸着量が急激に上昇しており、上に凸の曲線プロファイルを示した。Fig. 9に Cu^{2+} 吸着のラングミューアプロットを示したように、本マイクロカプセルに対する Cu^{2+} の吸着選択性は高く、ラングミューア型吸着であることが分かる¹³⁾。相関係数(R)が0.999の良好な直線関係が得られ、直線の傾きの逆数から、 Cu^{2+} の最大吸着量は0.37 mmol/g であることが分かった。

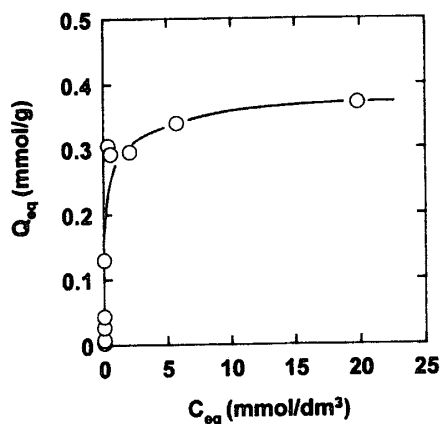


Fig. 8 Uptake isotherm of Cu^{2+} ions on microcapsule. V/m 100 cm^3/g ; 25°C; 1 d.

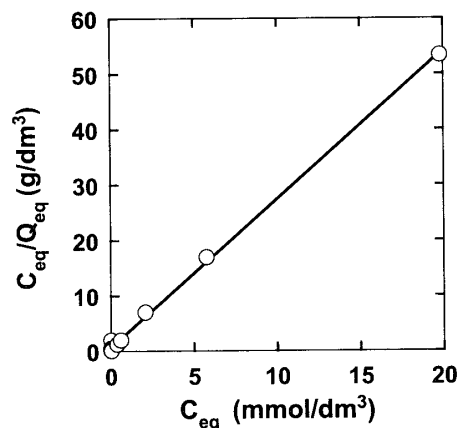
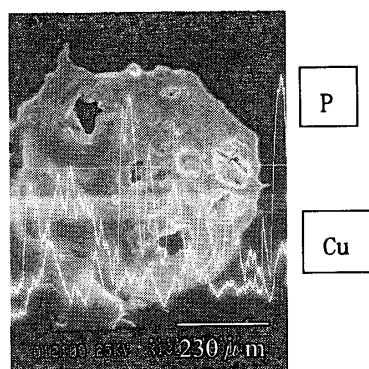


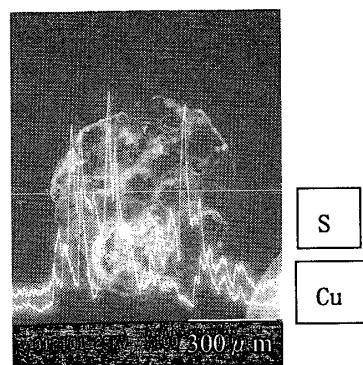
Fig. 9 Langmuir plot for Cu^{2+} uptake on microcapsule.

3.3.4 マイクロカプセル内部での Cu^{2+} イオンの分布

Cu^{2+} 吸着後のマイクロカプセル粒子断面のライン分析(P-K α , S-K α , Cu-K α)結果を、Fig. 10(a)および(b)に示す。HAの成分元素に基づくP-K α とS-K α は、吸着されたCu-K α とほぼ対応しており、 Cu^{2+} がHAに抽出されている。粒子断面中央部のEDSスペクトルには、Cu, P, Sが検出された(Fig. 11)。マトリックス(CaALG)の Ca^{2+} は、 H^+ とのイオン交換により液中に溶出しており、 Ca^{2+} は検出されなかった。



(a) Line analyses of P and Cu



(b) Line analyses of S and Cu

Fig. 10 Distribution of Cu in the microcapsule.

Treated with 10³ ppm Cu^{2+} -0.1 M HNO_3 ; Dried at 100°C.

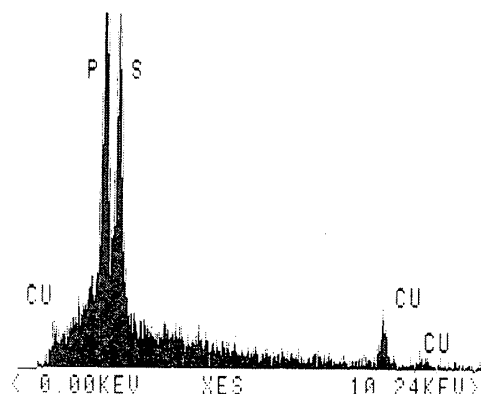


Fig. 11 EDS spectrum for the center of microcapsule.

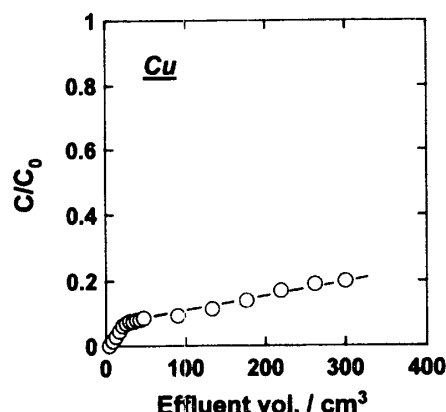


Fig. 12 Breakthrough curves of Cu^{2+} ions for the column packed with HA-CaALG.
HA-CaALG: 1.5g; Feed: 50 ppm Cu^{2+} - 10^{-2} M HNO_3 ; Flow rate: $0.31 \text{ cm}^3/\text{min}$; 25°C .

3.3.5 充填カラムにおける Cu^{2+} の破過特性

マイクロカプセルを充填したカラムに、50 ppm Cu^{2+} - 10^{-2} M HNO_3 溶液をフィードとして通液した。流出液の Cu^{2+} 濃度を連続的に測定することにより、破過曲線を作成した(Fig. 12)。破過曲線の立ち上がりは緩やかであり、300 cm^3 通液後でも C/C_0 は0.2程度であった。300 cm^3 通液した時点での吸着量は、0.135 mmol/gであった。分配実験の結果から、5 M以上の HNO_3 を通液すれば Cu^{2+} の溶離回収が可能と考えられる。

4. 結 論

本研究では、有機抽出剤(Cyanex 302)の賦形化の試みとして、バイオポリマーの一種であるアルギネートを固定化担体として用いて、抽出剤内包型アルギネートマイクロカプセルを調製した。本マイクロカプセルの最適な調製条件を検討し、キャラクタリゼーションを行うとともに、 Cu^{2+} イオンの吸着特性について検討し、以下の結論を得た。

- (1) 有機抽出剤(Cyanex 302)をアルギネートゲルポリマーに均一に内包したマイクロカプセルを、簡便な操作で調製できることを見出した。本マイクロカプセルは充填カラムおよび膜分離材としての利用の可能性がある。
- (2) マイクロカプセルへの Cu^{2+} の吸着速度は、マトリックス部のアルギネートゲルポリマーよりはやく、約10時間で平衡に達した。アルギネートゲルポリマーの種類を変えたマイクロカプセルにおける Cu^{2+} の吸着速度の序列は、HA-CaALG > HA-SrALG > HA-BaALG > HA-HALG >> CaALGの順であった。また、Cyanex 302抽出剤の添加量を高めることにより吸着速度が向上した。
- (3) Cu^{2+} の吸着率は、1 M HNO_3 共存下でも95.6%を示した。酸性度の高い水溶液からの Cu^{2+} の吸着除去に有効である。
- (4) Cu^{2+} の吸着は、ラングミュア型吸着により進行し、HA/NaALG= 0.75 g/ cm^3 で調製した試料への最大吸着量は0.37 mmol/gであった。
- (5) マイクロカプセルを充填したカラムにより、 Cu^{2+} の選択的分離回収が可能であることが分かった。

謝 辞

SEM観察およびEPMA分析にご協力いただいた多元物質科学研究所技術室の釜谷 隆および佐藤雄孝技官に感謝いたします。

文 献

- 1) Rees D. A., Welsh E. J.: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **16** (1977), 214.
- 2) 山内愛造, 廣川能嗣: *機能性ゲル*, 共立出版 (1990).
- 3) Bucke, C.: *Methods in Enzymology*, **135** (1987), 183.
- 4) 三村 均, 小野寺嘉郎: *金属*, **69** (1999), 339.
- 5) Mimura, H., Ohta, H., Hoshi, H., Akiba, K., Onodera, Y.: *Sep. Sci. Technol.*, **36** (2001), 31-44.
- 6) Mimura, H., Ohta, H., Akiba, K., Onodera, Y.: *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **247** (2001), 33-38.
- 7) Mimura, H., Hoshi, H., Akiba, K., Onodera, Y.: *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **247** (2001), 375-379.
- 8) Mimura, H., Ohta, H., Akiba, K., Onodera, Y.: *J. Nucl. Sci. Technol.*, **35** (2001), 342-348.
- 9) Mimura, H., Onodera, Y.: *Proc. of ICEM'01* (2001).
- 10) Mimura, H., Akiba, K., Onodera, Y.: *Proc. of WM'02* (2002).
- 11) Mimura, H., Ohta, H., Akiba, K., Wakui, Y., Onodera, Y.: *J. Nucl. Sci. Technol.*, **39** (2002), 1008-1012.
- 12) 小野寺嘉郎, 岩崎孝志, 林 拓道: *J. Ceram. Soc., Japan*, **100** (1992), 767.
- 13) Breck, D. W.: *"Zeolite Molecular Sieves"*, Robert E. Krieger Publishing Company, (1984), 530-535,